



Docket No.: 360842010400
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Design Application of:
Yoji FUJITA et al.

Application No.: 10/623,680

Filed: July 22, 2003

Art Unit: 1752

For: PHOTSENSITIVE RESIN PRECURSOR
COMPOSITION

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign applications filed in the following foreign countries on the dates indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-227178	August 5, 2002

In support of this claim, a certified copy of each said original foreign application is filed herewith.

Dated: December 24, 2003

Respectfully submitted,

By 

Barry E. Bretschneider

Registration No.: 28,055

MORRISON & FOERSTER LLP

1650 Tysons Blvd, Suite 300

McLean, Virginia 22102

703-760-7743

MORRISON & FORESTER LLP
10/623,680
703-760-7700

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月 5日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-227178

[ST.10/C]:

[JP2002-227178]

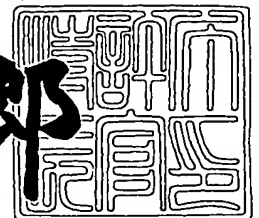
出 願 人
Applicant(s):

東レ株式会社

2003年 6月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051405

【書類名】 特許願

【整理番号】 32A01670-A

【提出日】 平成14年 8月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 79/08
C08K 5/00
G03F 7/022

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 藤田 陽二

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 諏訪 充史

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 富川 真佐夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

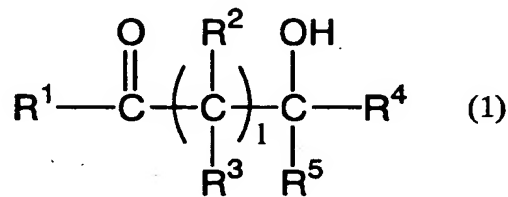
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂前駆体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 耐熱性樹脂前駆体ポリマー、(b) 感放射線性化合物、
(c) 一般式 (1) で表される溶剤を含有することを特徴とする感光性樹脂前駆体組成物。

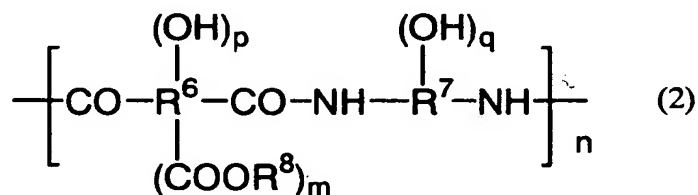
【化 1】



(式中 R^1 は炭素数 1 から 3 までのアルキル基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素または炭素数 1 から 3 までのアルキル基を示す。1 は 0 から 3 までの整数を示す。)

【請求項 2】 (a) 耐熱性樹脂前駆体ポリマーが一般式 (2) で表される構造単位を主成分とするポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂前駆体組成物。

【化 2】



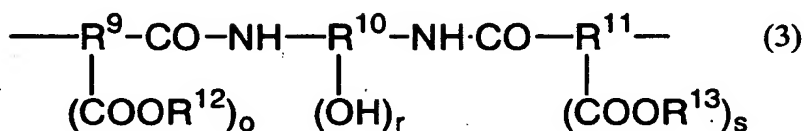
(式中 R^6 は少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 2 価から 8 価の有機基、 R^7 は、少なくとも 2 個以上の炭素原子を有する 2 価から 6 価の有機基、 R^8 は水素、または炭素数 1 から 20 までの有機基を示す。 n は 10 から 100000 までの整数、 m は 0 から 2 までの整数、 p 、 q は 0 から 4 までの整数を示す。ただし $p+q > 0$ である。)

【請求項 3】 (b) 感放射線性化合物がエステル化したキノンジアジド化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポジ型感光性樹脂前駆体組成物

物。

【請求項4】一般式(2)の $R^6(COOR^8)_m(OH)_p$ が、一般式(3)で表されることを特徴とする請求項2または3記載の感光性樹脂前駆体組成物。

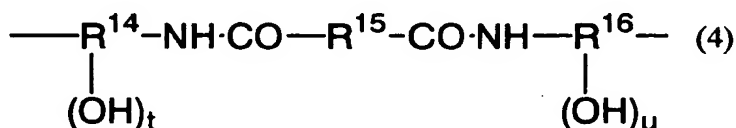
【化3】



(R^9 、 R^{11} は炭素数2～20より選ばれる2価～4価の有機基を示し、 R^{10} は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示し、 R^{12} 、 R^{13} は水素、および／または炭素数1～20までの有機基を示す。 o 、 s は0から2までの整数、 r は1～4までの整数を示す。)

【請求項5】一般式(2)の $R^7(OH)_q$ が、一般式(4)で表されることを特徴とする請求項2または3記載の感光性樹脂前駆体組成物。

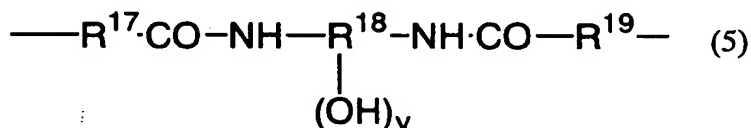
【化4】



(R^{14} 、 R^{16} は炭素数2～20より選ばれる水酸基を有した3価～4価の有機基を示し、 R^{15} は炭素数2～30より選ばれる2価の有機基を示す。 t 、 u は1あるいは2の整数を示す。)

【請求項6】一般式(1)の $R^7(OH)_q$ が、一般式(5)で表されることを特徴とする請求項2または3記載の感光性樹脂前駆体組成物。

【化5】

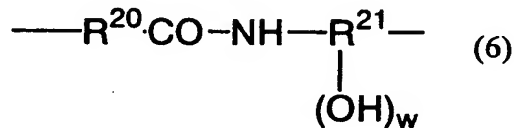


(R^{17} 、 R^{19} は炭素数2～20までの2価の有機基を示し、 R^{18} は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示す。 v は1～4までの

整数を示す。)

【請求項 7】一般式 (1) の $R^7(OH)_q$ が、一般式 (6) で表されることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の感光性樹脂前駆体組成物。

【化 6】



(R^{20} は炭素数 2 ~ 20 より選ばれる 2 価の有機基を示し、 R^{21} は、炭素数 3 ~ 20 より選ばれる水酸基を有した 3 価 ~ 6 価の有機基を示す。 w は 1 ~ 4 までの整数を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などに適した、紫外線で露光した部分がアルカリ水溶液に溶解する塗布均一性の優れた感光性樹脂前駆体組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には耐熱性が優れ、また卓越した電気特性、機械特性等を有するポリイミド樹脂が用いられている。一方でパターン作成工程の簡略化、工程短縮及び歩留まり向上の観点からポリイミド樹脂前駆体組成物自身に感光性を付与する技術が注目を集めており、さらに最近安全性、取扱性、環境面への配慮からアルカリ水溶液で現像可能なポジ型感光性樹脂前駆体組成物が開発されている。

【0003】

通常、これら感光性樹脂前駆体組成物はシリコンウエハー、ガラス等の基板にスピンコートし、溶剤を加熱留去する方法により膜が形成される。用いられる溶剤としては一般に良溶媒である N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン等が挙げられるが、これらの溶剤は沸点が 200℃ 以上と高いためスピンコー

ト時に揮発しにくく、加熱処理で一気に蒸発するため塗布均一性を良くすることが困難であった。一方揮発しやすい溶剤を用いると樹脂への溶解性が低く、異物の析出が見られたり、また溶解したものについてもスピコート時にストリーションが出るなどの問題があるため実用には不向きであった。

【0004】

他方、クレゾールノボラック樹脂にはジアセトンアルコールを用いている例（特開平7-128848号公報）があるが、ポリイミド樹脂前駆体に代表される耐熱性樹脂前駆体は元来溶媒に対する溶解性が小さく、ジアセトンアルコールを直接用いても、ジアセトンアルコールの溶解性を活かすことができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

以上の欠点を考慮し、本発明は、耐熱性樹脂前駆体と感放射化合物を特定の溶剤に溶解することで得られる樹脂組成物が、異物の析出や塗布ムラがなく、塗膜均一性に優れることを見だし、発明に至ったものである。

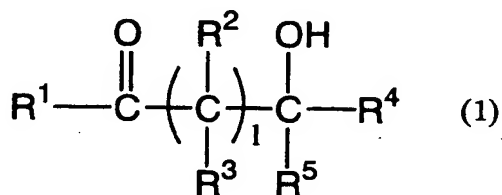
【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、（a）耐熱性樹脂前駆体ポリマー、（b）感放射線性化合物、（c）一般式（1）で表される溶剤を含有することを特徴とする感光性樹脂前駆体組成物である。

【0007】

【化7】



【0008】

（式中 R^1 は炭素数1から3までのアルキル基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素または炭素数1から3までのアルキル基を示す。1は0から3までの整数を示す。）

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明における耐熱性樹脂前駆体ポリマーとは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環、オキサゾール環、チアゾール環などの環状構造を形成し、耐熱性ポリマーを形成し得るものである。環構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上する。好ましくはポリイミド前駆体のポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリベンゾオキサゾール前駆体のポリヒドロキシアミドが挙げられるが、これらに限定されない。ポジ型の感光性を付与させるためには一般式(2)で表される構造単位を主成分とするポリマーであることがより好ましい。

【 0 0 1 0 】

上記一般式(2)は、水酸基を有したポリアミド酸を表しており、この水酸基の存在のために、アルカリ水溶液に対する溶解性が水酸基を有さないポリアミド酸よりも良好になる。特に、水酸基の中でもフェノール性の水酸基がアルカリ水溶液に対する溶解性より好ましい。また、フッ素原子を一般式(2)中に10重量%以上有することで、アルカリ水溶液で現像する際に、膜の界面に撥水性が適度に出るために、界面のしみこみなどが抑えられる。しかしながら、フッ素原子含有量が20重量%を越えると、アルカリ水溶液に対する溶解性が低下すること、熱処理により環状構造にしたポリマーの耐有機溶媒性が低下すること、発煙硝酸に対する溶解性が低下するために好ましくない。このように、フッ素原子は10重量%以上20重量%以下含まれることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

上記一般式(2)中、 R^6 は酸二無水物の構造成分を表しており、この酸二無水物は芳香族環を含有し、かつ、水酸基を1個～4個有した、少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価～8価の有機基であることが好ましく、炭素数6～30の3価または4価の有機基がさらに好ましい。

【 0 0 1 2 】

具体的には、一般式(3)に示されるような構造のものが好ましく、この場合、 R^9 、 R^{11} は得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を含んだものが好ましく、その中でも特に好ましい構造としてトリメリット酸、トリメシン酸、ナフタレ

ントリカルボン酸残基のようなものを挙げる事ができる。また R^{10} は炭素数 3 ～ 20 より選ばれる水酸基を有した 3 価～6 価の有機基が好ましい。さらに、水酸基はアミド結合と隣り合った位置にあることが好ましい。このような例として、フッ素原子を含んだ、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を含まない、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4'-ジアミノフェノール、2, 5'-ジアミノフェノール、1, 4'-ジアミノ-2, 5'-ジヒドロキシベンゼンのアミノ基が結合したものなどを挙げる事ができる。

【0013】

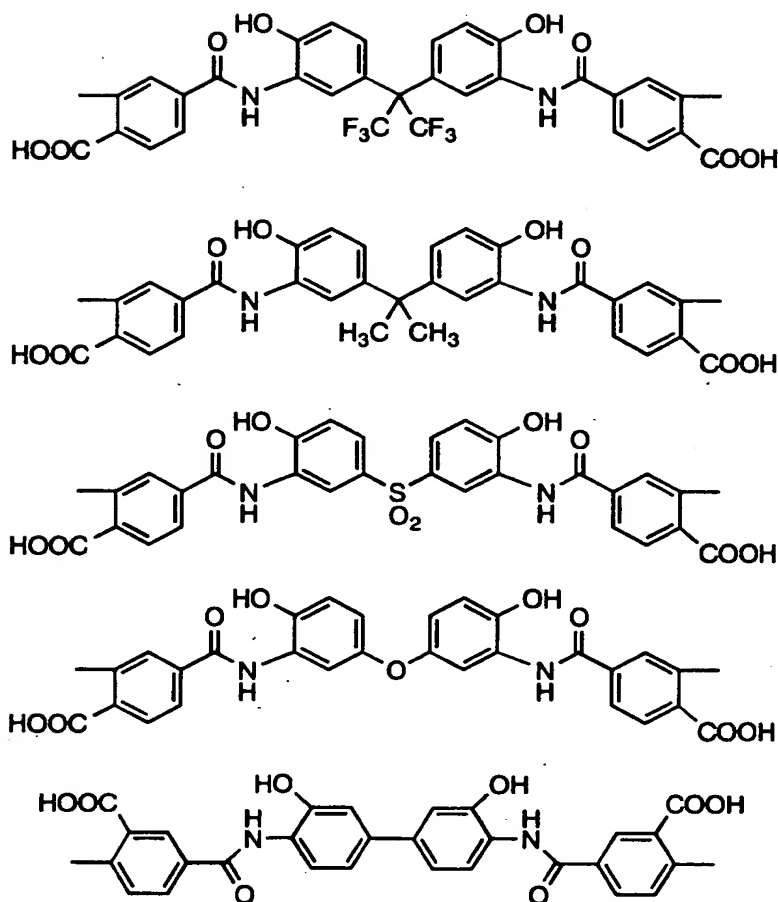
また、 R^{12} 、 R^{13} は水素、および／または炭素数 1 ～ 20 までの有機基が良い。炭素数 20 以上になるとアルカリ現像液に対する溶解性が低下する。o、s は 1 または 2 をあらわしており、r は 1 ～ 4 までの整数を表している。r が 5 以上になると、得られる耐熱性樹脂膜の特性が低下する。

【0014】

一般式(2)の R^6 ($COOR^8$)_m (OH)_p が一般式(3)で表される化合物の中で、好ましい化合物を例示すると下記に示したような構造のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0015】

【化 8】



【0016】

また、アルカリに対する溶解性、感光性能、耐熱性を損なわない範囲で、水酸基を有していないテトラカルボン酸、ジカルボン酸で変性することもできる。この例としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族のテトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができる。これらは、酸成分の50モル%以下の変性が好ましいが、さらに好ましくは30

モル％以下である。50モル％より多い変性を行うと、アルカリに対する溶解性、感光性が損なわれる恐れがある。

【0017】

上記一般式(2)中、 R^7 はジアミンの構造成分を表している。この中で、 R^7 の好ましい例としては、得られるポリマーの耐熱性より芳香族を有し、かつ水酸基を有するものが好ましく、具体的な例としてはフッ素原子を有した、ビス(アミノ-ヒドロキシーフェニル)ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を有さない、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシージアミノピリミジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンチジンなどの化合物や一般式(4)、(5)、(6)に示す構造のものをあげることができる。

【0018】

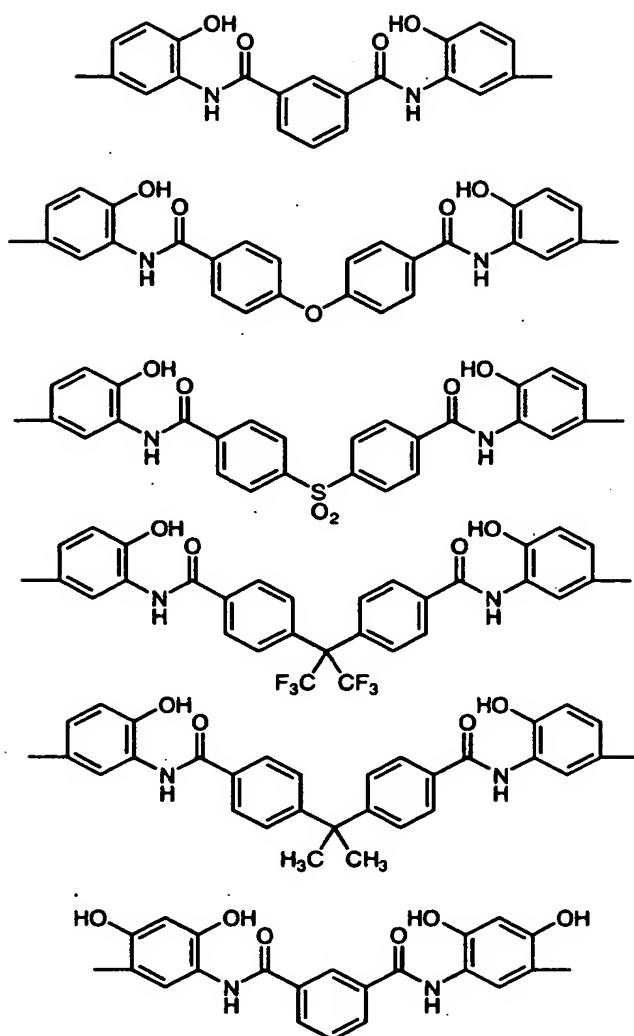
この中で、一般式(4)の R^{14} 、 R^{16} 、一般式(5)の R^{18} 、一般式(6)の R^{21} は、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環、水酸基を有した有機基が好ましい。一般式(4)の R^{15} 、一般式(5)の R^{17} 、 R^{19} 、一般式(6)の R^{20} は、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有した有機基が好ましい。また一般式(4)の t 、 u は1あるいは2の整数を示し、一般式(5)の v 、一般式(6)の w は1～4までの整数を示す。

【0019】

一般式(2)の $R^7(OH)_q$ を一般式(4)で表される具体例を下記に示す。

【0020】

【化 9】

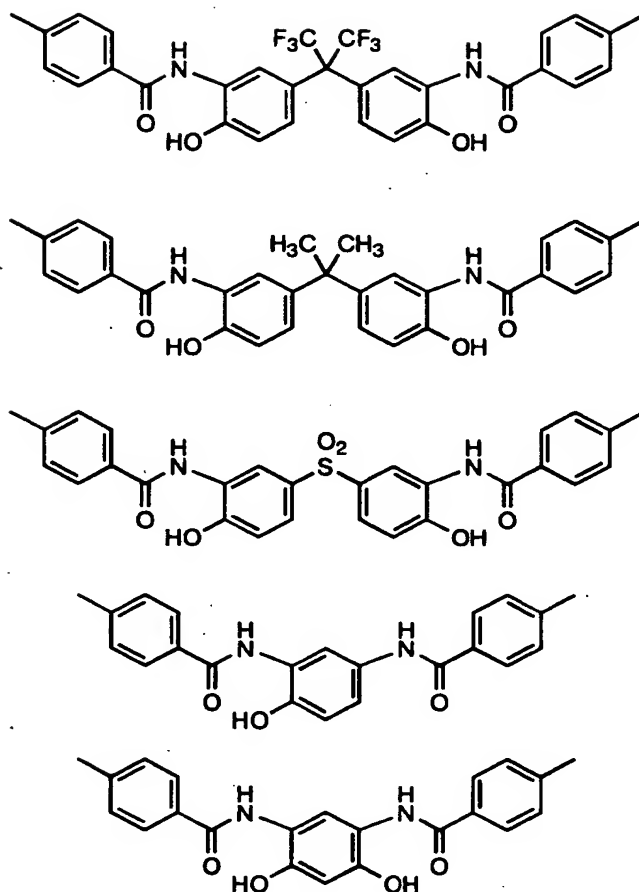


【0021】

また、一般式(2)の R^7 (OH)qを一般式(5)で表される具体例を下記に示す。

【0022】

【化 10】

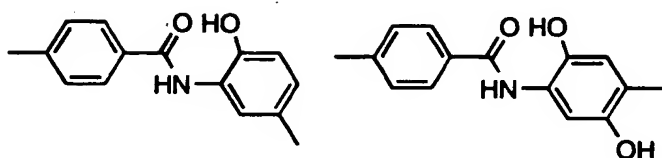


【0023】

一般式 (2) の R^7 (OH) q を一般式 (6) で表される具体例を下記に示す

【0024】

【化 11】



【0025】

一般式 (4) において、 R^{14} 、 R^{16} は炭素数 2 ~ 20 より選ばれる水酸基を有した 3 価 ~ 4 価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェ

ニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス（ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）プロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。R¹⁵は炭素数2～30までの2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性よりは芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。

【0026】

一般式（5）において、R¹⁷、R¹⁹は炭素数2～20までの2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性よりは芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。R¹⁸は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス（ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）プロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【0027】

一般式（6）においてR²⁰は炭素数2～20より選ばれる2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性から芳香族を有した2価の基がよく、このよ

うな例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。R²¹は炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス（ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）プロパン基、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【0028】

また、1～40モル%の範囲の、他のジアミン成分を用いて変性することもできる。これらの例としては、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス（トリフルオロメチル）ベンチジン、ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン、ビス（アミノフェノキシフェニル）スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などや、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。このようなジアミン成分を40モル%より多く共重合すると、得られるポリマーの耐熱性が低下する。

【0029】

一般式（2）のR⁸は水素、または炭素数1～20の有機基を表している。得られるポジ型感光性樹脂前駆体溶液の安定性からは、R⁸は有機基が好ましいが、アルカリ水溶液の溶解性より見ると水素が好ましい。本発明においては、水素原子とアルキル基を混在させることができる。このR⁸の水素と有機基の量を制御することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、この調整により適度な溶解速度を有したポジ型感光性樹脂前駆体組成物を得ることができる。

好ましい範囲は、 R^8 の10%～90%が水素原子であることである。 R^8 の炭素数が20を越えるとアルカリ水溶液に溶解しなくなる。以上より R^8 は、炭素数1～16までの炭化水素基を少なくとも1つ以上含有し、その他は水素原子であることが好ましい。

【0030】

また一般式(2)の m はカルボキシル基の数を示しており、0～2までの整数を示している。 m が0のとき一般式(2)はポリヒドロキシアミドを示す。一般式(2)の n は本発明のポリマーの構造単位の繰返し数を示しており、10～100000の範囲であることが好ましい。

【0031】

さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で一般式(2)の R^6 、 R^7 にシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1～10モル%共重合したものなどがあげられる

本発明の感光性樹脂前駆体組成物は一般式(2)で表される構造単位のみからなるものであっても良いし、他の構造単位との共重合体あるいはブレンド体であっても良い。その際、一般式(2)で表される構造単位を90モル%以上含有していることが好ましい。共重合あるいはブレンドに用いられる構造単位の種類および量は最終加熱処理によって得られるポリイミド系ポリマの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

【0032】

本発明の耐熱性樹脂前駆体は公知の方法により合成される。ポリアミド酸またはポリアミド酸エステルの場合、例えば、低温中でテトラカルボン酸2無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸2無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと反応させる方法などで合成することができる。

【0033】

ポリヒドロキシアミドの場合、製造方法としては、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を縮合反応させることで得ることが出来る。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）のような脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物を加える方法やピリジンなどの3級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下するなどがある。

【0034】

本発明の感放射線性化合物とは、紫外線、遠紫外線、X線等の放射線に感応して酸を発生する化合物であり、具体的にはジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩、フェニルジアゾニウム塩などのオニウム化合物、キノンジアジド化合物、イミドスルフォネート誘導体、トシラート化合物、ベンジル誘導体のカルボナート化合物、ならびにトリアジン誘導体のハロゲン化合物などが挙げられる。このなかでも汎用性の面から一般的な紫外線である水銀灯のi線（365nm）、h線（405nm）、g線（436nm）に感光するキノンジアジド化合物が好ましい。

【0035】

キノンジアジド化合物としては、フェノール性水酸基を有した化合物にナフトキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合した化合物が好ましい。ここで用いられるフェノール性水酸基を有する化合物としては、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TM

L-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP（商品名、本州化学工業（株）製）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A（商品名、旭有機材工業（株）製）、2,6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールA、ビスフェノールE、メチレンビスフェノール、BisP-AP（商品名、本州化学工業（株）製）などの化合物に4-ナフトキノンジアジドスルホン酸あるいは5-ナフトキノンジアジドスルホン酸をエステル結合で導入したものが好ましいものとして例示することが出来るが、これ以外の化合物を使用することもできる。

【0036】

4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のi線領域に吸収を持っており、i線露光に適しており、5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のg線領域まで吸収が伸びており、g線露光に適している。本発明においては、4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物のどちらも好ましく使用することが出来るが、露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホニル、エステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を選択することが好ましい。また、同一分子中に4-ナフトキノンジアジドスルホニル基、5-ナフトキノンジアジドスルホニル基を併用した、ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を得ることもできるし、4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を混合して使用することもできる。

【0037】

本発明のナフトキノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、キノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応によって、合成することが可能であって、公知の方法により合成することができる。

【 0 0 3 8 】

このようなナフトキノンジアジドを使用することで解像度、感度、残膜率が向上する。また、ナフトキノンジアジド化合物の分子量が1500以上になると、その後の熱処理においてナフトキノンジアジド化合物が十分に熱分解しないために、得られる膜の耐熱性が低下する、機械特性が低下する、接着性が低下するなどの問題が生じる可能性がある。このような観点より見ると、好ましいナフトキノンジアジド化合物の分子量は300～1500である。さらに好ましくは、350～1200である。また、このようなナフトキノンジアジド化合物の添加量としては、ポリマー100重量部に対して、好ましくは1から50重量部であり、さらに好ましくは3から40重量部の範囲である。

【 0 0 3 9 】

このような構造のものを添加することで、現像後の未露光部の膜減りが大幅に低下し、良好なパターンを短い現像時間で得ることが出来る。

【 0 0 4 0 】

本発明で用いられる溶剤は一般式(1)で表される構造を有する。この溶剤を用いることで良好な塗布性が得られる。一般式(1)の R^1 は炭素数1から3までのアルキル基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素または炭素数1から3までのアルキル基を示す。それぞれ炭素数が4以上になるとポリマーに対する溶解性が低下するため好ましくない。一般式(1)の1は0から3までの整数を示す。4以上になるとポリマーに対する溶解性が低下するため好ましくない。このような溶剤の好ましい具体例としては、アセトール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン(ジアセトンアルコール)などが挙げられる。これらの中で溶解性および揮発性の面からジアセトンアルコールが特に好ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明においては、一般式(1)で表される溶剤を単独で用いることも、他の溶剤を混合して使用することもできる。樹脂を高濃度で用いる場合など、樹脂への溶解性が低下する可能性があるため、単独よりも混合して用いた方が好ましい

。他の溶剤を混合する場合、一般式(1)で表される溶剤の含有量が溶剤全量の20重量%以上95重量%以下であることが好ましい。20重量%未満であると感光性樹脂前駆体組成物の塗布性が他の溶剤の溶解性、揮発性に大きく依存するため、一般式(1)で表される溶剤の効果が得られない可能性がある。95重量%より大きいと高濃度下などの場合に樹脂への溶解性が低下する可能性がある。このような面から、特に好ましい範囲としては30重量%以上90重量%以下である。

【0042】

混合する際に使用できる他の溶剤は、耐熱性樹脂前駆体ポリマーを溶解するものであれば特に限定されない。その例としてはN-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクロン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などが挙げられる。

【0043】

また、必要に応じて上記、感光性耐熱性樹脂前駆体組成物の感度を向上させる目的で、フェノール性水酸基を有する化合物を添加することができる。

【0044】

このフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCR-IPZ、BisOCP-IPZ、BisOI PP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA (テトラキスP-DO-BPA)、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X

、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP、(商品名、本州化学工業(株)製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A(商品名、旭有機材工業(株)製)が挙げられる。

【0045】

これらのうち、本発明の好ましいフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisRS-2P、BisRS-3P、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-Fである。このフェノール性水酸基を有する化合物を添加することで、得られる樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像が容易になる。

【0046】

このようなフェノール性水酸基を有する化合物の添加量としては、ポリマー100重量部に対して、好ましくは1から50重量部であり、さらに好ましくは3から40重量部の範囲である。

【0047】

さらに、必要に応じて上記、感光性耐熱性前駆体組成物と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキ

サノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を混合しても良い。また、2酸化ケイ素、2酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【0048】

さらにシリコンウエハーなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤、チタンキレート剤などを感光性耐熱性樹脂前駆体組成物のワニスに0.5から10重量%添加したり、下地基板をこのような薬液で前処理したりすることもできる。

【0049】

ワニスに添加する場合、メチルメタクリロキシジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、などのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤をワニス中のポリマーに対して0.5から10重量%添加する。

【0050】

基板を処理する場合、上記で述べたカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5から20重量%溶解させた溶液をスピコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後50℃から300℃までの温度をかけることで、基板と上記カップリング剤との反応を進行させる。

【0051】

次に、本発明の感光性耐熱性前駆体組成物を用いて耐熱性樹脂パターンを形成する方法について説明する。

【0052】

感光性耐熱性前駆体組成物を基板上に塗布する。基板としてはシリコンウエハー、セラミックス類、ガリウムヒ素、ガラス類、ITO基板などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、

組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、0.1 から150 μm になるように塗布される。

【0053】

次に感光性耐熱性前駆体組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性耐熱性前駆体組成物皮膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50度から150度の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

【0054】

次に、この感光性耐熱性前駆体組成物皮膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いるのが好ましい。

【0055】

耐熱性樹脂のパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去することによって達成される。現像液としては、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をする。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしても

良い。

【 0 0 5 6 】

現像後、200度から500度の温度を加えて耐熱性樹脂皮膜に変換する。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、130度、200度、350度で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より400度まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

本発明による感光性耐熱性前駆体組成物により形成した耐熱性樹脂皮膜は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などの用途に用いられる。

【 0 0 5 8 】

【実施例】

以下実施例および技術をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物の塗布性評価は以下の方法により行った。

【 0 0 5 9 】

感光性ポリイミド前駆体膜の作製

6インチシリコンウエハー上に、感光性耐熱性樹脂前駆体組成物（以下ワニスと呼ぶ）をプリベーク後の膜厚が7 μ mとなるように塗布し、ついでホットプレート（東京エレクトロン（株）製M a r k - 7）を用いて、120℃で3分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。

【 0 0 6 0 】

塗布外観

塗膜作成後、目視でストリエーション、ハジキなど異常がないか検査した。ストリエーションとはウエハー上に放射状のスジが見られる現象で、スピン回転によりワニス中のポリマーが析出した場合に見られる。ハジキはウエハー端部などからワニスが後退してウエハー一面に塗布されない状態である。

【 0 0 6 1 】

膜厚の測定方法

大日本スクリーン製造（株）製ラムダエースSTM-602を使用し、屈折率1.629で測定を行った。測定点は6インチシリコンウエハーの中心からオリフラと平行な方向に1cm間隔で-7cm～+7cmの計15点とした。膜厚は15点の平均値（ μm ）とし、最大値と最小値の差をレンジ（ μm ）とした。膜厚均一性はレンジが小さい方が良好であるため、レンジで膜厚均一性を評価した。

【0062】

異物検査方法

4インチシリコンウエハー上にワニス500rpmで10sec、次いで3000rpmで30secでスピコートし、90℃、2minでホットプレート上でプリバークした。日立電子エンジニアリング（株）製レーザー表面検査装置LS-5000を用い、0.27 μm 以上の異物数を測定し、異物の密度（個/cm²）を算出した。

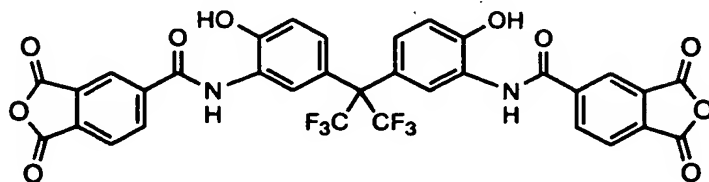
【0063】

合成例1 ヒドロキシル基含有酸無水物の合成

乾燥窒素気流下、2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BAHF）18.3g（0.05mol）とアリルグリシジルエーテル34.2g（0.3mol）を γ -ブチロラクトン（GBL）100gに溶解させ、-15℃に冷却した。ここにGBL50gに溶解させた無水トリメリット酸クロリド22.1g（0.11mol）を反応液の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、0℃で4時間反応させた。この溶液をロータリーエバポレーターで濃縮して、トルエン1lに投入して酸無水物（1）を得た。

【0064】

【化12】



酸無水物（1）

【0065】

合成例2 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物(1)の合成

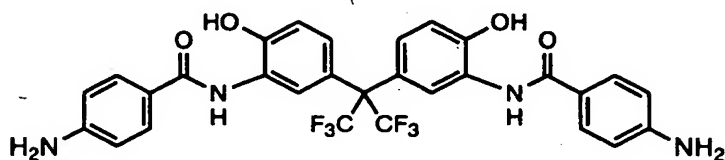
BAHF18.3g(0.05モル)をアセトン100ml、プロピレンオキシド17.4g(0.3モル)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに4-ニトロベンゾイルクロリド20.4g(0.11モル)をアセトン100mlに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、50℃で真空乾燥した。

【0066】

固体30gを300mlのステンレスオートクレーブに入れ、メチルセルソルブ250mlに分散させ、5%パラジウム-炭素を2g加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約2時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、ジアミン化合物(1)を得た。得られた固体をそのまま反応に使用した。

【0067】

【化13】



ジアミン(1)

【0068】

合成例3 ヒドロキシル基含有ジアミン(2)の合成

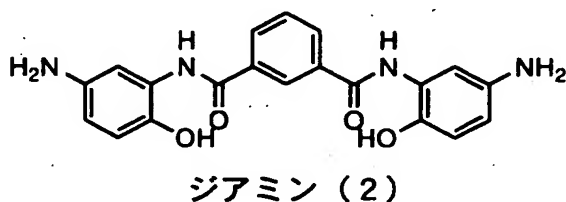
2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4g(0.1モル)をアセトン50ml、プロピレンオキシド30g(0.34モル)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここにイソフタル酸クロリド11.2g(0.055モル)をアセトン60mlに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。

【0069】

この沈殿をGBL 200 ml に溶解させて、5%パラジウム-炭素3 gを加えて、激しく攪拌した。ここに水素ガスを入れた風船を取り付け、室温で水素ガスの風船がこれ以上縮まない状態になるまで攪拌を続け、さらに2時間水素ガスの風船を取り付けた状態で攪拌した。攪拌終了後、ろ過でパラジウム化合物を除き、溶液をロータリーエバポレーターで半量になるまで濃縮した。ここにエタノールを加えて、再結晶を行い、目的の化合物の結晶を得た。

【0070】

【化14】



【0071】

合成例4 ヒドロキシル基含有ジアミン (3) の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4 g (0.1モル) をアセトン100 ml、プロピレンオキシド17.4 g (0.3モル) に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに4-ニトロベンゾイルクロリド20.4 g (0.11モル) をアセトン100 ml に溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。この後、合成例2と同様にして目的の化合物の結晶を得た。

【0072】

【化15】



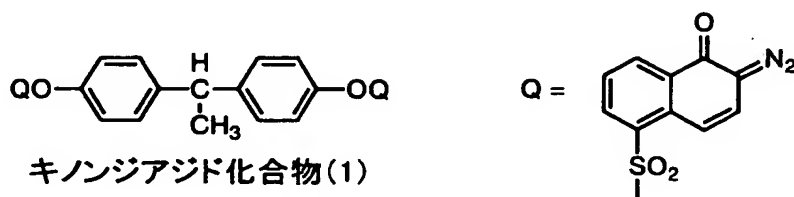
【0073】

合成例5 キノンジアジド化合物 (1) の合成

乾燥窒素気流下、ビスフェノールE 10.7 g (0.05モル) と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド 26.86 g (0.1モル) を1,4-ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン 50 g と混合させたトリエチルアミン 10.12 g を系内が 35℃ 以上にならないように滴下した。滴下後 30℃ で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、ろ液を水に投入させた。その後、析出した沈殿をろ過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、キノンジアジド化合物(1)を得た。

【0074】

【化16】



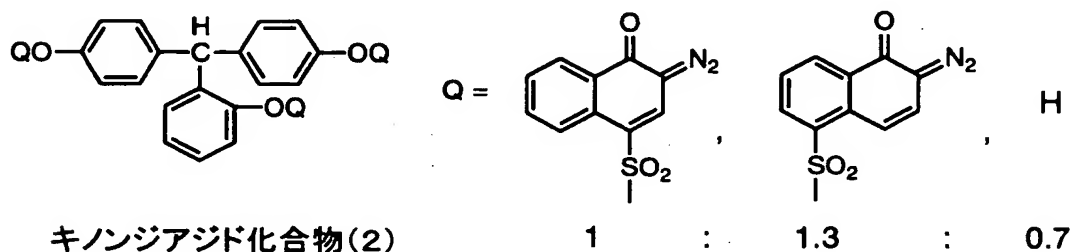
【0075】

合成例6 キノンジアジド化合物(2)の合成

乾燥窒素気流下、Tris P-SA (商品名、本州化学工業(株)製)、14.6 g (0.05モル) と4-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド 13.43 g (0.05モル)、5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド 17.46 g (0.065モル) を1,4-ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン 50 g と混合させたトリエチルアミン 11.64 g を用い、合成例5と同様にしてキノンジアジド化合物(2)を得た。

【0076】

【化17】



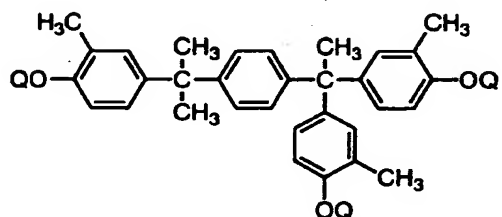
【0077】

合成例7 キノンジアジド化合物(3)の合成

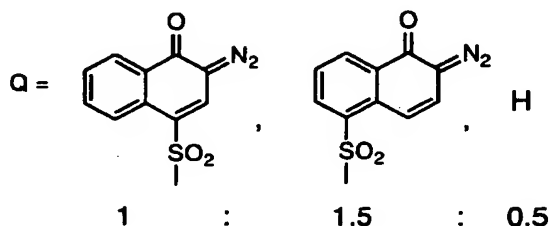
乾燥窒素気流下、TrisOCR-PA(商品名、本州化学工業(株)製)、24.1g(0.05モル)と4-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド13.43g(0.05モル)、5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド20.15g(0.075モル)を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン12.65gを用い、合成例5と同様にしてキノンジアジド化合物(3)を得た。

【0078】

【化18】



キノンジアジド化合物(3)



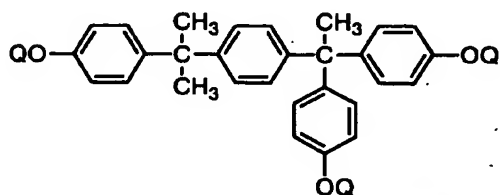
【0079】

合成例8 キノンジアジド化合物(4)の合成

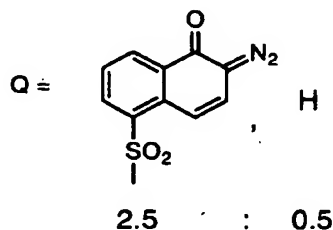
乾燥窒素気流下、TrisP-PA(商品名、本州化学工業(株)製)、21.22g(0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド29.15g(0.125モル)を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン12.65gを用い、合成例5と同様にしてキノンジアジド化合物(4)を得た。

【0080】

【化19】



キノンジアジド化合物(4)

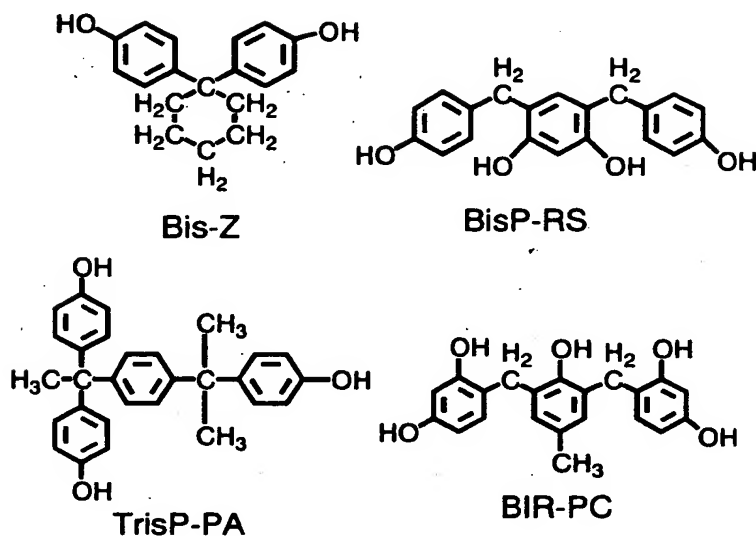


【0081】

同様に、各実施例、比較例に使用したフェノール性水酸基を有する化合物を下記に示した。

【0082】

【化20】



【0083】

実施例 1

乾燥窒素気流下、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン 6.02 g (0.025 モル)、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 1.24 g (0.005 モル) を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 50 g に溶解させた。ここにヒドロキシ基含有酸無水物 (1) 21.43 g (0.03 モル) を NMP 14 g とともに加えて、20℃ で 1 時間反応させ、次いで 50℃ で 4 時間反応させた。その後、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 7.14 g (0.06 モル) を NMP 5 g で希釈した溶液を 10 分かけて滴下した。滴下後、50℃ で 3 時間攪拌した。反応終了後、溶液を水 2 l に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を 80℃ の真空乾燥機で 20 時間乾燥した。

【0084】

このようにして得たポリマーの固体 10 g を計り、ジアセトンアルコール (D

AA) 15 g、GBL 15 g に溶解させて得られたポリマー溶液に上記に示したキノンジアジド化合物 (1) 2 g、フェノール性水酸基を有する化合物として Bis-Z (商品名、本州化学工業 (株) 製) 1 g を加えて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス A を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製し、塗布ムラを目視で検査し、膜厚測定、異物検査を行った。

【0085】

実施例 2

乾燥窒素気流下、合成例 2 で得られたヒドロキシル基含有ジアミン (1) 15.11 g (0.020 モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 1.24 g (0.005 モル) を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 50 g に溶解させた。ここに合成例 1 で得られたヒドロキシ基含有酸無水物 17.86 g (0.025 モル) をピリジン 30 g とともに加えて、60℃ で 6 時間反応させた。反応終了後、溶液を水 2 l に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を 80℃ の真空乾燥機で 20 時間乾燥した。

【0086】

このようにして得たポリマー固体 10 g に、上記に示したナフトキノンジアジド化合物 (2) 2 g、フェノール性水酸基を有する化合物として BisP-RS (商品名、本州化学工業 (株) 製) 2 g、ビニルトリメトキシシラン 1 g とを DAA 60 g に溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス B を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製し、塗布ムラを目視で検査し、膜厚測定、異物検査を行った。

【0087】

実施例 3

乾燥窒素気流下、合成例 3 で得られたヒドロキシル基含有ジアミン化合物 (2) 17.02 g (0.045 モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 1.24 g (0.005 モル) を NMP 50 g に溶解させた。ここに 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物 7.75 g (0.025 モル)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン

酸二無水物 4. 4 1 g (0. 0 1 5 モル) を NMP 2 1 g とともに加えて、2 0 °C で 1 時間反応させ、次いで 5 0 °C で 2 時間反応させた。ここに無水マレイン酸 0. 9 8 g (0. 0 1 モル) を加え、5 0 °C で 2 時間攪拌後、N, N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール 1 4. 7 g (0. 1 モル) を NMP 5 g で希釈した溶液を 1 0 分かけて滴下した。滴下後、5 0 °C で 3 時間攪拌した。反応終了後、溶液を水 2 1 に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を 8 0 °C の真空乾燥機で 2 0 時間乾燥した。

【0088】

このようにして得たポリマー固体 1 0 g に上記に示したキノンジアジド化合物 (3) 1. 6 g、フェノール性水酸基を有する化合物として Tris P-PA (商品名、本州化学工業 (株) 製) 0. 8 g とをアセトール 9. 2 g、NMP 1 3. 8 g に溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス C を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製し、塗布ムラを目視で検査し、膜厚測定、異物検査を行った。

【0089】

実施例 4

乾燥窒素気流下、合成例 4 で得られたヒドロキシル基含有ジアミン化合物 (3) 6. 0 8 g (0. 0 2 5 モル) と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 4. 5 1 g (0. 0 2 2 5 モル) と 1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 0. 6 2 g (0. 0 0 2 5 モル) を NMP 7 0 g に溶解させた。ヒドロキシル基含有酸無水物 (1) 2 2. 6 3 g (0. 0 3 5 モル)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 4. 4 1 g (0. 0 1 5 モル) を室温で NMP 2 5 g とともに加え、そのまま室温で 1 時間、その後 5 0 °C で 2 時間攪拌した。ついで、グリシジルメチルエーテル 1 7. 6 g (0. 2 モル) を NMP 1 0 g で希釈した溶液を加え、7 0 °C で 6 時間攪拌した。反応終了後、溶液を水 2 1 に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を 8 0 °C の真空乾燥機で 2 0 時間乾燥した。

【0090】

このようにして得たポリマー固体 1 0 g に上記に示したキノンジアジド化合物

(4) 2.5 g、フェノール性水酸基を有する化合物としてBIR-PC（商品名、旭有機材工業（株）製）2 gとを3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン13 g、GBL30.5 gに溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスDを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製し、塗布ムラを目視で検査し、膜厚測定、異物検査を行った。

【0091】

実施例5

乾燥窒素気流下、BAHF18.3 g（0.05モル）をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）50 g、グリシジルメチルエーテル26.4 g（0.3モル）に溶解させ、溶液の温度を-15℃まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド14.7 g（0.050モル）をGBL25 gに溶解させた溶液を内部の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、6時間-15℃で攪拌を続けた。反応終了後、溶液を水3 lに投入して白色の沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥した。

【0092】

このようにして得たポリマーの固体10 gに上記にしめしたナフトキノンジアジド化合物（2）2 g、Bis-Z（商品名、本州化学工業（株）製）1 gをDAA30 g、GBL12 gに溶解させて感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体組成物のワニスEを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製し、塗布ムラを目視で検査し、膜厚測定、異物検査を行った。

【0093】

比較例1

実施例1のワニスAの溶剤を、NMP30 gとした他は、実施例1と同様にして感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスFを得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製し、塗布ムラを目視で検査し、膜厚測定、異物検査を行った。

【 0 0 9 4 】

比較例 2

実施例 2 のワニス B の溶剤を G B L 6 0 g とした他は、実施例 2 と同様にして感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス G を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製し、塗布ムラを目視で検査し、膜厚測定、異物検査を行った。

【 0 0 9 5 】

比較例 3

実施例 3 のワニス C の溶剤を N, N - ジメチルアセトアミド 2. 3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2 0. 7 g とした他は、実施例 3 と同様にして感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス H を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製し、塗布ムラを目視で検査し、膜厚測定、異物検査を行った。

【 0 0 9 6 】

比較例 4 実施例 4 のワニス D の溶剤を乳酸エチル 3 0 g とした他は、実施例 4 と同様にして感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス I を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上に感光性ポリイミド前駆体膜を作製し、塗布ムラを目視で検査し、膜厚測定、異物検査を行った。

【 0 0 9 7 】

【表1】

表1

	ワニス	溶剤 (wt%/wt%)	塗膜外観	異物 (個/cm ²)	膜厚 (μm)	レンジ (μm)
実施例1	A	DAA/GBL 50/50	○	0.16	7.1	0.07
実施例2	B	DAA 100	○	0.42	7.0	0.19
実施例3	C	アセトール/NMP 40/60	○	0.00	7.2	0.07
実施例4	D	HMB/GBL 30/70	○	0.05	6.8	0.10
実施例5	E	DAA/GBL 60/40	○	0.14	7.0	0.13
比較例1	F	NMP 100	○	0.06	6.9	0.48
比較例2	G	GBL 100	○	0.24	7.3	0.63
比較例3	H	DMAc/PGME 10/90	ストリエーション	3.98	測定不能	測定不能
比較例4	I	EL 100	ストリエーション	5.20	測定不能	測定不能

【 0 0 9 8 】

【発明の効果】

本発明によれば、アルカリ水溶液で現像でき、塗布均一性に優れた感光性樹脂前駆体組成物を得ることができる。

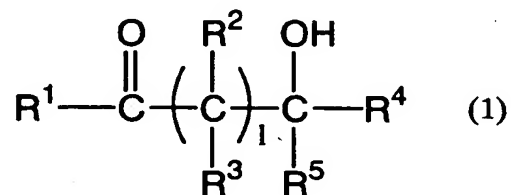
【書類名】要約書

【要約】

【課題】塗布均一性に優れたポジ型の感光性樹脂前駆体組成物を提供する。

【解決手段】（a）耐熱性樹脂前駆体ポリマー、（b）感放射線性化合物、（c）一般式（1）で表される溶剤を含有することを特徴とする感光性樹脂前駆体組成物。

【化1】



（式中 R^1 は炭素数1から3までのアルキル基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素または炭素数1から3までのアルキル基を示す。1は0から3までの整数を示す。）

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社
2. 変更年月日 2002年10月25日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社
3. 変更年月日 2003年 4月 9日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社